

再结晶重熔法与半固态等温处理法对 $Ti_{48}Zr_{18}V_{12}Cu_5Be_{17}$ 非晶复合材料组织和性能影响

朱麟浩^{1,2} 郭洪民^{1,2} 金华兰¹ 黄新华² 杨湘杰²

(1.南昌大学材料科学与工程学院; 2.江西省高性能精确成形实验室)

摘要 以 $Ti_{48}Zr_{18}V_{12}Cu_5Be_{17}$ 非晶复合材料为基础,研究了半固态等温处理(SSIT)和再结晶重熔法(RAP)对材料组织和性能的影响。结果表明,SSIT和RAP处理后材料并没有发生相变,但是组织由铸态细小枝晶转变为半固态粗大条状晶和近球晶,RAP法处理后材料组织由于再结晶,相较于半固态更加细小和圆整。RAP材料塑性最佳(20.43%),比SSIT提升了8.27%,抗压强度(1 829.45 MPa)和屈服强度(1 144.06 MPa)也高于半固态等温处理的。RAP材料断口可以观察到脉状纹络密度最大,3种材料还存在光滑区和熔滴。铸态材料剪切带容易穿透晶粒,半固态材料除了剪切带,晶粒内还存在大量滑移带,再结晶重熔材料非晶基体内剪切带传播受阻,多重剪切带萌生,晶粒内相互平行和交叉的滑移带表明晶粒能够吸收更多的能量,承受更大的塑性变形。

关键词 再结晶重熔;半固态等温处理;非晶复合材料;力学性能

中图分类号 TB331;TG249.2⁺6;TG139⁺.8

文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.2021.05.022

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Effects of Recrystallization and Partial Remelting and Semi-solid Isothermal Treatment on Microstructure and Mechanical Properties of $Ti_{48}Zr_{18}V_{12}Cu_5Be_{17}$ Metallic Glasses Composites

Zhu Linhao^{1,2}, Guo Hongmin^{1,2}, Jin Hualan¹, Huang Xinhua², Yang Xiangjie²

(1.School of Materials Science and Engineering, Nanchang University;

2.Key Laboratory of Near-net Forming in Jiangxi Province)

Abstract: Based on $Ti_{48}Zr_{18}V_{12}Cu_5Be_{17}$ metallic glasses composite, the effects of semi-solid isothermal treatment (SSIT) and recrystallization and partial remelting (RAP) on the microstructure and properties of the amorphous composites were investigated. The results show that after SSIT and RAP, phase transformation is absent, however the microstructure is converted from small dendrites to coarse strip crystal and near-spherical crystal. Due to recrystallization, the microstructure of RAP is finer and rounder than that of SSIT. The RAP ed composites has the best plasticity (20.43%) which is 8.27% higher than that of SSIT and its compressive strength (1 829.45 MPa) and yield strength (1 144.06 MPa) are also higher. The fracture of RAP can be observed the maximum density of veins and smooth area and molten drop also exist in three kinds of materials. The shear bands of as-cast composited are easy to penetrate the grain. In addition to the shear band, there exsist a large number of slip bands in the grain of SSIT. The propagation of shear bands in the amorphous matrix of RAP is hindered and multiple shear bands are generated. The parallel and crossed slip bands in the grain indicate that the grain can absorb more energy and withstand greater plastic deformation.

Key Words: Recrystallization and Partial Remelting, Semi-solid Isothermal Heat Treatment, Metallic Glasses Composites, Mechanical Property

非晶合金又称金属玻璃^[1],由于独特的组织结构和 优异的性能受到广泛关注^[2],被应用于高尔夫球杆和穿

收稿日期:2021-01-25;修改稿收到日期:2021-02-26

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51674144);江西省自然科学基金重点资助项目(20133ACB21003)

第一作者简介:朱麟浩,男,1996年出生,硕士研究生,南昌(330031),E-mail:1808737214@qq.com

通信作者:郭洪民,男,1976年出生,教授,南昌(330031),E-mail:guohongmin@ncu.edu.cn

引用格式:朱麟浩,郭洪民,金华兰,等.再结晶重熔法与半固态等温处理法对 $Ti_{48}Zr_{18}V_{12}Cu_5Be_{17}$ 非晶复合材料组织和性能影响[J].特种铸造及有色合金,2021,41(5):625-628.

ZHU L H, GUO H M, JIN H L, et al. Effects of recrystallization and partial remelting and semi-solid isothermal treatment on microstructure and mechanical properties of $Ti_{48}Zr_{18}V_{12}Cu_5Be_{17}$ metallic glasses composites[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2021, 41(5): 625-628.

甲弹^[3],但是其室温下力学性能较差,容易灾难性断裂^[4]。Ti基非晶复合材料通过引入第二相,限制了单一剪切带产生,促进了多重剪切带萌生,能够有效提升材料的室温塑性^[5]。

熊娇^[6]通过铜模吸铸法制备了 Ti₄₈Zr₁₈V₁₂Cu₅Be₁₇非晶复合材料,通过准静态压缩试验发现材料塑性为10.91%,屈服强度为2 016 MPa。在此基础上,白乐荣^[7]研究了半固态等温热处理对 Ti₄₈Zr₁₈V₁₂Cu₅Be₁₇非晶复合材料组织和性能影响,发现900℃保温10 min后材料塑性应变和断裂强度明显提升,最大为18.0%和2 204 MPa,形状因子越大,材料塑性越大。孙国元^[8]发现剪切带能够绕过或穿过树枝晶,但是不容易穿过大球晶,且球晶内多重滑移带相互作用,阻碍了剪切带扩展。

再结晶重熔法(Recrystallization and partial remelting)是一种半固态热处理工艺^[9],简称RAP。在再结晶温度以下进行一定量的预变形,然后在半固态等温热处理过程中发生再结晶,得到晶粒均匀、细小,圆整度高的半固态组织^[10]。WANG Y F等^[11]研究了半固态等温处理(Semi-solid isothermal heat treatment,简称SSIT)和RAP工艺对6063铝合金组织的影响,发现相较于半固态等温处理,RAP工艺得到的晶粒更加细小和圆整,并且时间越长,球化程度越高。

RAP工艺对非晶复合材料的影响研究较少,本课题以Ti₄₈Zr₁₈V₁₂Cu₅Be₁₇非晶复合材料为基础,研究了半固态等温处理和RAP工艺对其组织和性能影响。

1 试样材料与方法

使用铜模吸铸法制备直径为4 mm的铸态Ti₄₈Zr₁₈V₁₂Cu₅Be₁₇非晶复合材料,切割成高度约为8 mm试样,上下表面打磨抛光,保证试样垂直于水平面。然后通过万能力学试验机进行室温准静态压缩,压缩速率为5×10⁻⁵ s⁻¹,当塑性变形达到3%时取出并超声波清洗,与未变形试样封装进石英管中。将石英管放进井式电阻炉,在900℃下保温10 min,然后取出快速水淬。对试样进行镶嵌、打磨抛光和腐蚀,通过Olympus BX-51型光学显微镜(OM)、Qaunta 200F型扫描电镜(SEM)和D8 Advance型X射线衍射仪(XRD)分析试样的微观结构。图像分析软件采用Image-Pro Plus 6.0,晶体的体积分数V_f、形状因子S_F和当量直径D计算公式如下:

$$V_f = \frac{V_s}{V_s + V_l} \quad (1)$$

$$S_F = \frac{\sum_{i=1}^N \frac{4\pi A_i}{l^2}}{N} \quad (2)$$

$$D = \frac{\sum_{i=1}^N \sqrt{4A_i/\pi}}{N} \quad (3)$$

式中,V_s为晶体相面积;V_l为非晶基底面积;A_i为第i个粒子的截面面积;l为颗粒的截面周长;i为第i个粒子;N为粒子总数。

2 试验结果与分析

2.1 XRD分析

图1为不同状态下Ti₄₈Zr₁₈V₁₂Cu₅Be₁₇非晶复合材料的XRD图。可以看出,曲线均为宽大馒头峰和尖锐衍射峰组成,表明铸态合金由非晶相和β-Ti相组成,半固态等温处理和再结晶重熔处理后没有新相产生。

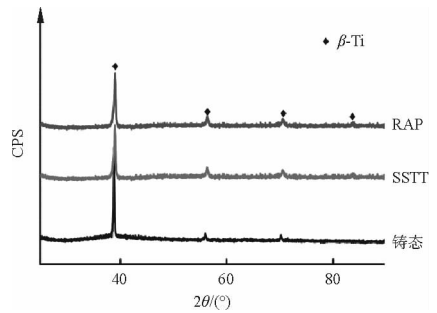


图1 不同条件下Ti₄₈Zr₁₈V₁₂Cu₅Be₁₇非晶复合材料的XRD图
Fig.1 XRD patterns of Ti₄₈Zr₁₈V₁₂Cu₅Be₁₇ metallic glasses composites under different conditions

2.2 组织结构

图2为Ti₄₈Zr₁₈V₁₂Cu₅Be₁₇非晶复合材料的微观组织。表1为SSIT和RAP组织参数。可知,铸态下组织为细小枝晶,半固态处理后转变为粗大的条状晶和近球晶,并且晶粒内有孤立液相区,这是由于晶粒相互吞并长大导致的^[12]。RAP法处理后,部分冷变形储存能提供能量发生回复再结晶,但是由于塑性变形量较小,储存能较小^[13],所以再结晶现象不明显。还可发现相对于SSIT,RAP法试样组织细球晶数量更多且分布均匀,条状晶减少,晶内液相得到改善,晶粒尺寸和固相略有减少,圆整度提高。

表1 SSIT法处理后和RAP法处理后的组织参数

Tab.1 Microstructure parameters of amorphous composites by SSIT and RAP

| 状态 | 体积分数/% | 形状因子 | 当量直径/μm |
|-------|--------|------|---------|
| 半固态等温 | 57 | 0.74 | 14.45 |
| 再结晶重熔 | 53 | 0.76 | 12.26 |

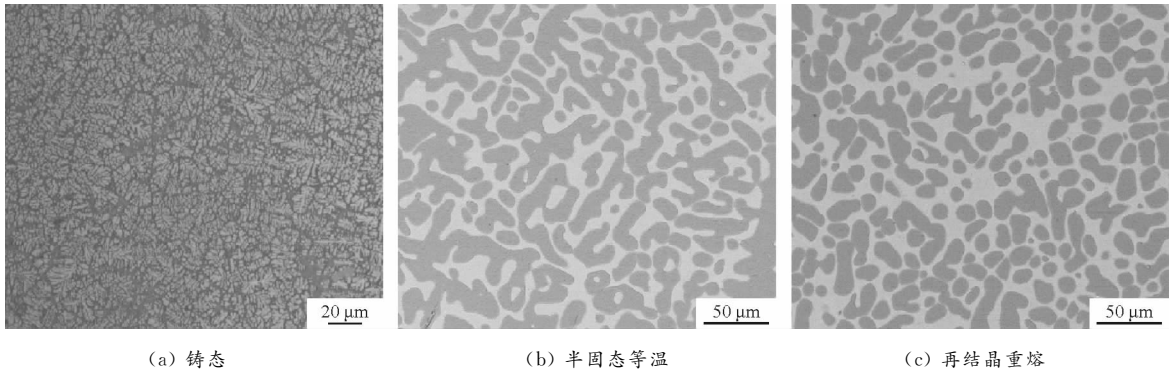


图 2 不同条件下 $Ti_{48}Zr_{18}V_{12}Cu_5Be_{17}$ 合金的微观组织

Fig.2 Microstructure of $Ti_{48}Zr_{18}V_{12}Cu_5Be_{17}$ metallic glasses composites under different conditions

2.3 力学性能

图 3 为 $Ti_{48}Zr_{18}V_{12}Cu_5Be_{17}$ 非晶复合材料的应力-应变曲线,表 2 为力学性能,其中 $\sigma_{0.2}$ 为屈服强度, σ_b 为抗压强度, ϵ 为伸长率。SSIT 和 RAP 处理后,复合材料的塑性得到显著提高, RAP 试样塑性达到了 20.43%,相较于铸态提高了 137.83%,相较于半固态提高了 8.27%,但试样屈服强度降低,由 1 681.3 MPa 降到 1 144.06 MPa。LIU Z Q 等^[14]认为当相结构不变时材料屈服强度与晶体体积分数密切相关, RAP 法与 SSIT 法相结构并没有改变,均为 β -Ti。屈服强度计算如下:

$$\sigma_{0.2} = \sigma_d(1.5 - 0.5V_f) \quad (4)$$

式中, σ_d 为非晶屈服强度。

由式(4)可知,体积分数越高,材料屈服强度越低,所以 RAP 法体积分数低,屈服强度高。又球晶比树枝晶更容易阻碍剪切带传播,大球晶参与变形几率也高于树枝晶,所以铸态材料非晶基体参与变形几率高,材料屈服强度更接近非晶基体屈服强度^[15]。此外,材料的抗压强度均小于铸态,但是 RAP 法制备的复合材料屈服强度、抗压强度和伸长率仍高于 SSIT 的。

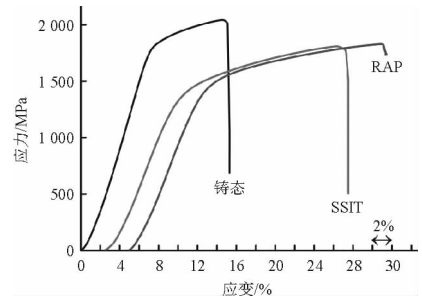


图 3 不同条件下 $Ti_{48}Zr_{18}V_{12}Cu_5Be_{17}$ 应力-应变曲线

Fig.3 Stress-strain curve of $Ti_{48}Zr_{18}V_{12}Cu_5Be_{17}$ metallic glasses under different conditions

表 2 不同条件下 $Ti_{48}Zr_{18}V_{12}Cu_5Be_{17}$ 非晶复合材料的力学性能参数

Tab.2 Mechanical properties of $Ti_{48}Zr_{18}V_{12}Cu_5Be_{17}$ under amorphous composites different conditions

| 状态 | $\sigma_{0.2}$ /MPa | σ_b /MPa | ϵ /% |
|-------|---------------------|-----------------|---------------|
| 铸态 | 1 681.3 | 2 042.67 | 8.59 |
| 半固态等温 | 1 121.74 | 1 809.16 | 18.87 |
| 再结晶重熔 | 1 144.06 | 1 829.45 | 20.43 |

2.4 断口形貌

图 4 为 $Ti_{48}Zr_{18}V_{12}Cu_5Be_{17}$ 非晶复合材料的断口形貌。可以看出,3种材料断面均出现熔滴,这是因为断

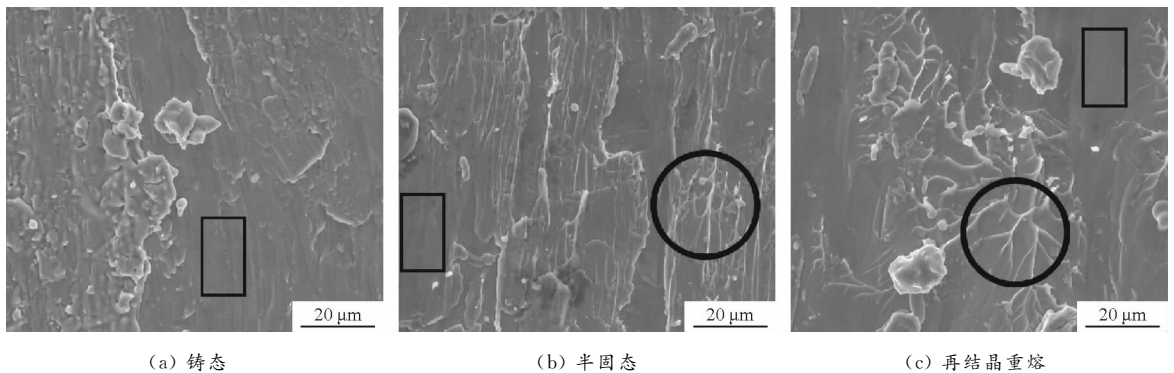


图 4 $Ti_{48}Zr_{18}V_{12}Cu_5Be_{17}$ 非晶复合材料的断口形貌

Fig.4 Fracture morphology of $Ti_{48}Zr_{18}V_{12}Cu_5Be_{17}$ metallic glasses composites

裂瞬间能量转化为热能,材料内部温度升高使部分材料熔化^[15]。此外,3种材料还存在光滑区(见方框区),半

固态处理和 RAP 处理后材料试样还有圆形标出的脉状纹络。当材料塑性越差时,断口中光滑区越多,脉状

纹络越少^[7],图4c中脉状纹络密度明显更大,说明塑性更好。

2.5 剪切带

图5为 $Ti_{48}Zr_{18}V_{12}Cu_5Be_{17}$ 非晶复合材料的剪切带。铸态时材料主剪切带互相平行,由于枝晶细小,剪切带直接穿过晶粒或沿晶传播,枝晶阻碍剪切带传播效果不佳,见图5a。半固态处理后,组织明显粗大和球化,剪切带沿晶传播时容易被 $\beta-Ti$ 晶粒阻碍,球晶内产

生大量的滑移带,能量被消耗,单一剪切带传播受阻,见图5b。从图5c看出,剪切带大量存在且既有互相平行,又有交叉,剪切带数量和密度都高于图5b。同时剪切带从非晶基体传播到晶体内时,剪切带在晶体表面产生分叉,一部分主剪切带沿着晶体轮廓增殖为不同方向的多重剪切带,另一部分主剪切带促进晶粒内滑移带的增殖。晶粒内滑移带也是平行和交叉同时存在,使晶粒在承受压缩载荷时能够吸收更多的能量,宏观表现为更

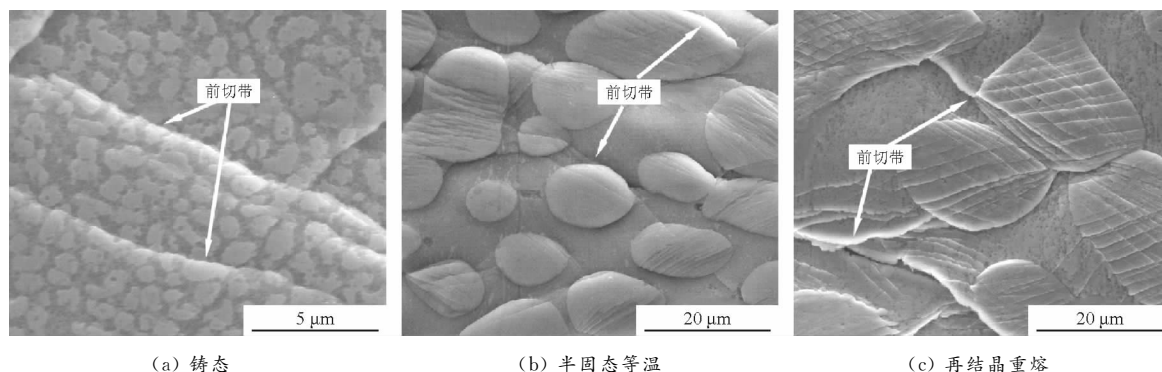


图5 $Ti_{48}Zr_{18}V_{12}Cu_5Be_{17}$ 非晶复合材料的剪切带

Fig.5 Shear bands of $Ti_{48}Zr_{18}V_{12}Cu_5Be_{17}$ metallic glasses composites

大的塑性变形。

3 结论

(1)SSIT和RAP法处理后合金未产生新相,但是 $\beta-Ti$ 相由细枝晶转变为粗大条状晶和球晶,并且由于再结晶作用,RAP法组织更加圆整和细小。

(2)SSIT和RAP法处理后材料屈服强度和抗压强度降低,塑性提高;而RAP处理后材料屈服强度(1 144.06 MPa)、抗压强度(1 829.45 MPa)和压缩应变(20.43%)相对较高,其中塑性相较于铸态提升了137.83%,相较于半固态提升了8.27%。

(3)铸态时剪切带穿过或绕过晶粒;SSIT时 $\beta-Ti$ 能有效阻挡剪切带传播,剪切带单一传播受阻,球晶内产生大量滑移带;RAP时不仅非晶基体内和晶粒内剪切带与滑移带数量和密度最高,相互交叉,限制了剪切带传播,而且当剪切带从非晶基体传到晶内表面时发生明显增殖现象。

参 考 文 献

[1] 汪卫华. 非晶态物质的本质和特性[J]. 物理学进展, 2013, 33:177-351.
 [2] 张丹, 邱克强, 王琳. $(Ti_{0.361}Zr_{0.332}Ni_{0.058}Be_{0.249})_{91}Cu_9$ 非晶合金浇注尺寸对力学性能的影响[J]. 铸造, 2018, 67(8):53-55.
 [3] XIONG J, LIU Y, YU A, et al. Microstructure and mechanical properties of $Ti_{48}Zr_{18}V_{12}Cu_5Be_{17}$ bulk metallic glass composite[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 741:1 212-1 221.
 [4] QIAO J, JIA H, LIAW P K. Metallic glass matrix composites[J]. Materials Science & Engineering, 2016, R100(2): 1-69.

[5] 孙宪虎. 钛基内生非晶复合材料的室温变形行为及机理[D]. 太原: 太原理工大学, 2016.
 [6] 熊姣. 深冷处理对Ti基块体非晶复合材料 $Ti_{48}Zr_{18}V_{12}Cu_5Be_{17}$ 微观组织及力学性能的影响[D].南昌:南昌大学, 2018.
 [7] 白乐荣. 半固态等温处理不同尺寸 $Ti_{48}Zr_{18}V_{12}Cu_5Be_{17}$ 块体非晶复合材料组织与性能研究[D].南昌:南昌大学, 2019.
 [8] 孙国元. 铸态内生塑性晶体相/大块金属玻璃复合材料研究[D].南京:南京理工大学, 2006.
 [9] KIRKWOOD D H, SELLARS C M, ELIAS-BOYED L G. Thixotropic materials[P]: United States Patent 5037498, 1991.
 [10] 夏丹. 预变形法制备7075铝合金坯料的半固态微观组织演变规律及形成机制[D].重庆:重庆大学, 2015.
 [11] WANG Y F, ZHAO S D, ZHAO X Z. Microstructure of Semi-Solid 6063 Alloy Fabricated by Radial Forging Combined with Unidirectional Compression Recrystallization and Partial Melting Process[A]. Proceedings of 2017 2nd International Conference on Design[C], University of Melbourne, 2017.
 [12] MENG Y, SUGIYAMA S, YANAGIMOTO J. Refinement of cast Cr-V-Mo steel by using recrystallization and partial melting method and post heat treatments [J]. Procedia Engineering, 2014, 81: 1 571-1 576.
 [13] 王永飞, 赵升吨, 范淑琴, 等. 径向锻复合单向压缩变形-再结晶熔融法制备半固态坯料的研究[J].稀有金属材料与工程, 2017, 46(10): 2 900-2 907.
 [14] LIU Z Q, LIU G, QU R T, et al. Microstructural percolation assisted breakthrough of trade-off between strength and ductility in CuZr-based metallic glass composites[J]. Scientific Reports, 2014(4): 4 167-4 170.
 [15] 刘军. 半固态等温处理对系列ZrTiNbCuNiBe块体非晶复合材料组织与性能的影响研究[D].南昌:南昌大学, 2020.

(编辑:刘卫)